Über einige Derivate

der

Dimethylacrylsäure

und

Phenyldimethylpyrazolidon.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Bertram Prentice B. Sc.

aus Edinburgh

Scotland.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1895.

Über einige Derivate

der

Dimethylacrylsäure

und

Phenyldimethylpyrazolidon.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Bertram Prentice B. Sc.

aus Edinburgh

Scotland.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1895.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der Universität Halle a. Saale ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Volhard, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546008_0149

Einleitung.

Die Dimethylacrylsäure, welche den Gegenstand dieser Untersuchung bildet, wurde zuerst von Neubauer (Ann. 106, 64) durch Oxydation von Isovaleriansäure mit Kaliumpermanganat dargestellt.

Später erhielt sie v. Miller (Ann. 200, 279) durch Destillation von β-Oxyisobutylameisensäure mit verdünnter Schwefelsäure.

Er erklärt dieses Produkt für identisch mit der von Neubauer beschriebenen und auch mit einer anderen Säure, welche Semljanitzin und Satzeff (Ann. 197, 73) bei Behandlung von β-Oxyisobutylameisensäure mit Phosphorchlorür beobachtet, aber nicht isoliert haben.

Gorbow und Kiessler (Jahresbericht 1883, 1090 und 1884, 1140) erhielten die nämliche Säure neben einigen anderen durch Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat und endlich gewann Duvillier (Ann. de Chim. [5] 19, 428) aus dem α-Bromisovaleriansäure-Äthylester mittelst Natriumalkoholat den Dimethylacrylsäure-Äthylester in geringer Menge und nicht ganz rein; er (Bull. de Soc. chemique [3] 5, 848) erhielt die Säure durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromisovaleriansäure. Nach allen oben angegebenen, verschiedenen Verfahren waren die Ausbeuten so gering, dass die genannten Chemiker sich mit weiterer Untersuchung der Dimethylacrylsäure nicht befassen konnten.

Weinig (Ann. 280, 252) hat mit vorzüglichem Erfolg die Wirkung des Diäthylanilins auf α-Bromiso-

valeriansäure-Äthylester festgestellt. Es bietet dieses Verfahren eine bequeme Darstellungsweise für Dimethylacrylsäure-Äthylester in jeder Quantität und vorzüglicher Reinheit. Auf Professor Volhards Veranlassung beschäftigte ich mich mit der Untersuchung einiger Derivate der Dimethylacrylsäure. Eine Übersicht der gewonnenen Resultate ist folgende:

I. Darstellung des α-Bromisovaleriansäure-Äthylester aus Isovaleriansäure durch Einwirkung von Brom und Phosphor, und folgendem Behandeln mit absolutem Alkohol:

α) $3\,(CH_3)_2CH-CH_2.COOH + 11\,Brom + P =$

$= HPO_3 + 5\,HBr + 3\,(CH_3)_2CH.CHBr.CO.Br.$

β) $(CH_3)_2CH.CHBr.CO.Br + C_2H_5.OH =$

$= (CH_3)_2CH.CHBr.COOC_2H_5 + HBr.$

II. Abspaltung von Bromwasserstoff durch Erwärmung mit Diäthylanilin:

$(CH_3)_2CH-CHBr.COOC_2H_5 + C_6H_5.N(C_2H_5)_2 =$

$= (CH_3)_2C=CH.COOC_2H_5 + C_6H_5N.(C_2H_5)_2.HBr.$

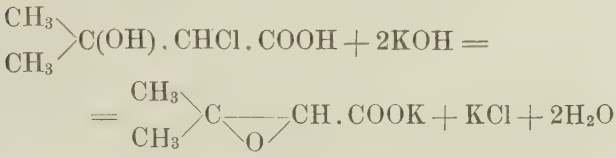
III. Darstellung der Chloroxyisovaleriansäure durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Dimethylacrylsäure:

$(CH_3)_2C=CH.COOH + HClO =$

$= (CH_3)_2C(OH)-CHCl.COOH.$

IV. Überführung von Chloroxyisovaleriansäure in Monochlordimethylacrylsäure durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure:

V. Überführung von Chloroxyisovaleriansäure in Dimethylglycidsäure:



Darstellung des Ausgangsmaterials.

α-Bromisovaleriansäure-Äthylester

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHBr.COOC_2H_5.$$

Dieser Ester wurde nach dem von Volhard (Ann. 242, 141—161) angegebenen Verfahren dargestellt aus α-Bromisovaleriansäurebromid, dem ersten Einwirkungsprodukt von Brom und Phosphor auf Isovaleriansäure, und Zersetzen desselben mit etwas mehr als der berechneten Menge absoluten Alkohols. Zu Darstellung grösserer Quantitäten wurden vorteilhaft folgende Mengenverhältnisse in Anwendung gebracht: 306 g Isovaleriansäure, 34,1 g amorpher Phosphor und 1008 g Brom. Ich gewann hieraus 489 g Ester, entsprechend 78 % der Theorie.

β-Dimethylacrylsäure-Äthylester

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.COOC_2H_5.$$

Ich bereitete mir diesen Körper durch gelindes Kochen von α-Bromisovaleriansäure-Äthylester (40 g) mit Diäthylanilin (50 g), wie von Weinig (Ann. 280, 252) angegeben ist. Die Ausbeute war sehr gut und ergab 90 % der Theorie.

β-Dimethylacrylsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH.CO.OH.$$

Der Dimethylacrylsäure-Äthylester lässt sich durch wässeriges Kali nur schwer verseifen, leichter durch al-

koholisches. Der Ester wurde mit alkoholischem Kali gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit, wenn man sie mit Wasser verdünnte, ungetrübt blieb. Der Alkohol wird abgedampft und das zurückgebliebene Kaliumsalz in wenig Wasser gelöst. Beim Ansäuern dieser Lösung scheidet sich die freie Säure als ein Öl ab. Die rohe Dimethylacrylsäure wurde durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus heissem Wasser, sodann aus Alkohol, ganz rein erhalten. Aus heissem Wasser krystallisiert die Säure beim langsamen Erkalten in langen, flachen Nadeln, welche sehr flüchtig sind; die Säure schmilzt bei 69°.

α-β-Dibromisovaleriansäure-Äthylester

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.Br{-}CHBr.CO.OC_2H_5.$$

Ariff (Ann. 280, 259) beschreibt die Darstellung der α-β-Dibromisovaleriansäure aus Dimethylacrylsäure und Brom und die Zersetzungsprodukte derselben, nämlich α-Brombutylen und Monobrombutylenbromid;

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr{-}CHBr.COONa = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{-}CHBr + CO_2 + NaBr.$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CHBr + Br_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr{-}CHBr_2.$$

Das α-β-Dibromisovaleriansäure-Äthylester, das erste neue Derivat der Dimethylacrylsäure, wurde dargestellt, indem man langsam eine Lösung von 30 g (1 Mol.) Dimethylacrylsäure-Äthylester und 30 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff in einer Lösung von 38 g (1 Mol.) Brom in 30 ccm Schwefelkohlenstoff eintropfen liess. Die Mischung wurde mit kaltem Wasser gekühlt; sobald ein Tropfen des Broms die Esterlösung berührte, wurde er sofort entfärbt. Eine geringe Menge Bromwasserstoff entwickelte sich; sobald das ganze Brom hinzugesetzt war, liess man

die Mischung im Sonnenlicht stehen zur Vollendung der Reaktion. Der Schwefelkohlenstoff wurde im Vacuum abgedampft und die filtrierten Reste fraktioniert.

Aus 30 g des Dimethylacrylsäure-Äthylesters wurde 59 g völlig reines α-β-Dibromisovaleriansäure-Äthylester erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 86 % der theoretischen Menge. Der Ester ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmen pfeffermünzartigem Geruch; er siedet constant ohne Zersetzung bei 127—128° (unkorr.) unter einem Druck von 30 mm Quecksilber.

In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich der Ester mit grösster Leichtigkeit. Das spezifische Gewicht des Esters bei 17° bezogen auf Wasser wurde gefunden zu

$$d\ \frac{17^0}{4^0} = 1{,}1652.$$

Analysiert:

I. Aus 0,2404 g des Esters wurden 0,3144 g AgBr erhalten.
II. „ 0,1818 „ „ „ 0,2356 „ „
III. 0,18 „ „ lieferten 0,193 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.
IV. 0,2023 „ „ „ 0,2178 g CO_2 und 0,0807 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}Br_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C =	29,16 %	29,55 %	29,36 %
H =	4,16	4,54	4,42
Br =	55,55	55,56	55,30
O =	11,11	10,65	10,92

Chlorierung des Dimethylacrylsäure-Äthylesters.

Die Einwirkung von Chlor auf Dimetylacrylsäure-Äthylester wurde untersucht, um den gleichartigen α-β-Dichlordimethylacrylsäure-Äthylester darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 10 g des Dimethylacrylsäure-Äthylesters

in 20 g Kohlenstofftetrachlorid gelöst und Chlorgas in die Lösung, welche mit Eiswasser gekühlt wurde, geleitet. Nachdem die bedeutende Entwickelung von Chlorwasserstoff aufgehört hatte, füllte sich der obere Teil des Rohres mit Chlor an. Die Gewichtszunahme betrug 9 g, während sich für zwei Atome Chlor 5,54 g berechnen würden; das Rohr wurde zugeschmolzen und 12 Stunden im direkten Sonnenlicht stehen gelassen.

Beim Öffnen der Röhre entwickelte sich von neuem Chlorwasserstoff. Das Kohlenstofftetrachlorid wurde im Vacuum abgedampft; als Rückstand ein dicker Syrup erhalten. Als man diesen Syrup unter vermindertem Drucke destillieren wollte, sublimierte etwas von diesem Produkt in feinen krystallinischen Nadeln. Zum Schlusse siedete der Inhalt unter Zersetzung und Chlorwasserstoffentwickelung und eine Flüssigkeit, welche einen sehr unangenehmen säurechloridartigen Geruch hatte, destillierte über 200° bei 30 mm Druck. Das Destillat wurde nicht weiter untersucht.

Chloroxyisovaleriansäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.(OH).CHCl.CO.OH.$$

Um diese Säure darzustellen, wurde Melikoffs Methode (Ann. 234, 179), der Verwandlung von normalen Crotonsäuren in Chloroxybuttersäuren angewendet.

20 g Dimethylacrylsäure wurden mit Wasser verrieben und bis zu $1^1/_2$ Liter verdünnt. Man fügt allmählich die berechnete Menge unterchlorige Säure zu dieser mit Eiswasser gekühlten Mischung. Die unterchlorige Säure verbindet sich zuerst langsam, gegen Ende der Reaktion aber schneller. Der Endpunkt ist dann erreicht, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit nach einigem Stehen Jodstärkepapier blau anfärbt, die Flüssigkeit hat nun einen chloroformartigen Geruch. Schwefel-

wasserstoff wurde in die Lösung geleitet, um in der unterchlorigen Säure vorhandenes Quecksilber zu fällen. Das Filtrat von dem Quecksilbersulfid wurde auf dem Wasserbade bis auf ein geringeres Volumen eingedampft und diese wässerige Lösung der Chloroxyisovaleriansäure mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Säure, durch Chlorcalcium entwässert, wurde auf einem Wasserbade abgedampft, das zurückgebliebene dicke Öl in eine flache Schale gegossen und im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen.

Das Öl wurde, nach dem völligen Verjagen des Äthers, allmählich fest. Aus 20 g Dimethylacrylsäure erhielt ich statt der berechneten 30,5 g 25 g Chloroxyisovaleriansäure, was einer Ausbeute von 82 % entspricht.

Die Chloroxyisovaleriansäure krystallisiert in farblosen, undeutlichen Tafeln, welche sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther sind.

Bei Addition von unterchloriger Säure an Dimethylacrylsäure könnten zwei isomere Chloroxyvaleriansäuren entstehen, nämlich (1)-α-Oxy-β-Chlorisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.Cl—CH.(OH).CO.OH$ oder (2)-β-Oxy-α-Chlorisovaleriansäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.(OH).CH.Cl.COOH.$

Die von mir untersuchte Säure entspricht höchst wahrscheinlich der Konstitution der zweiten Formel, da diese Säure mit grösster Leichtigkeit Wasser abspaltet, um in eine ungesättigte gechlorte Säure überzugehen, was von einer Säure der Formel I nicht erwartet werden kann. Es ist mir bei wiederholter Darstellung der Chloroxysäure nicht gelungen, irgend ein Anzeichen für die Existenz einer isomeren zu bemerken. Die Säure hatte immer die gleichen Eigenschaften und schien einheitlich, ebensowenig konnten bei den Salzen Anteile, die sich durch Form oder Löslichkeit von dem ganzen unterschieden

hätten, beobachtet werden, obwohl auf etwaige derartige Differenzen besonders geachtet wurde.

Salze der Chloroxyisovaleriansäure.

Wegen der Unbeständigkeit der freien Säure wurden die Salze durch Neutralisieren der Säure mit den Carbonaten der verschiedenen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt.

Die Salze der Chloroxyisovaleriansäure sind ebenfalls unbeständig und zersetzen sich allmählich bei fortgesetztem Erhitzen schon bei ziemlich niederer Temperatur. Diese Thatsache und die Methode der Darstellung, nämlich durch Verdunsten der wässerigen Lösungen im Vacuum über Schwefelsäure, erschweren eine Bestimmung des Krystallwassergehaltes.

Die mit kohlensaurem Kalk neutralisierte wässerige Lösung der Chloroxyisovaleriansäure zeigt gegen Metallsalzlösungen folgendes Verhalten:

Chlorbaryum
Chlorstrontium
Chlormagnesium
Quecksilberchlorid
Essigsaures Blei
Zinkchlorid
} bewirken keine Fällung.

Mit Silbernitrat gibt die Lösung keinen Niederschlag, aber beim Kochen wird Chlorsilber gefällt.

Eisenchlorid erzeugt eine dunkelrote Färbung, und beim Kochen der Lösung wird ein rotbraunes basisches Salz gefällt.

Chloroxyisovaleriansaures Calcium

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.(OH).CHCl.COO\right)_2Ca\,.\,2H_2O.$$

2,5 g Chloroxyisovaleriansäure wurden in 10 ccm Wasser gelöst, 1,5 g reines Calciumcarbonat hinzugefügt, und das ganze so lang geschüttelt, bis die Lösung neutral

reagierte. Der Überschuss von kohlensaurem Calcium wurde abfiltriert und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Das Calciumsalz scheidet sich aus der sehr konzentrierten Lösung in Gruppen von weichen, schneeweissen feinen Nadeln ab. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und ebenfalls in Alkohol.

I. 0,2702 g des Salzes verloren bei 140°, zum konstanten Gewicht erhitzt, 0,0228 g H_2O und ergaben in der bekannten Weise 0,098 g $CaSO_4$.

II. 0,1548 g des Salzes ergaben 0,0528 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2O_6Ca.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H_2O =	9,5 %	8,43 %	
Ca =	10,55	10,67	10,27 %

Chloroxyisovaleriansaures Baryum.

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)C(OH).CHCl.COO\Big)_2Ba.2H_2O.$$

Das Baryumsalz wurde in derselben Weise dargestellt; 2,5 g der freien Säure, in 5 ccm Wasser gelöst, wurde mit 2 g Baryumcarbonat neutralisiert. Man liess die abfiltrierte Lösung im Vacuum zum Abdampfen stehen. Das Baryumsalz bildete sich zuerst als eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit und nach dem vollständigen Verschwinden des Wassers erhielt man das Salz als ein feines weisses Pulver, welches in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist, ebenso in Alkohol. Über Schwefelsäure völlig getrocknet, verlor das Salz bei 100° — 16 % seines Gewichts und bei 110° beinahe 40 %.

I. 0,5244 g des Salzes verloren bei 100° 0,0954 g, bei 110° 0,2072 g und ergaben 0,253 g $BaSO_4$.

II. 0,252 g ergaben 0,121 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2O_6Ba.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H_2O =	7,58 %		
Ba =	28,45	28,38 %	28,31 %.

Chloroxyisovaleriansaures Cadmium

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CHCl.COO\right)_2.Cd.$$

Das Cadmiumsalz wird durch Sättigen der Chloroxyvaleriansäurelösung mit in Wasser aufgeschlämmtem Cadmiumcarbonat erhalten. Es schied sich aus der sehr konzentrierten Lösung in kugelförmigen Gruppen von mikroskopisch feinen Nädelchen aus, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Über Schwefelsäure getrocknet, verlor das Salz fast gar nichts bei 120°, und durch zweimaliges Abrauchen mit reiner Schwefelsäure wurde es als Sulfat zur Analyse gebracht.

I. 0,338 g des Salzes lieferten 0,1682 g $CdSO_4$.
II. 0,3388 „ „ „ 0,1692 „

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2O_6Cd$:		Gefunden: I.	II.
Cd =	26,97 %	26,77 %	26,87 %

Chloroxyisovaleriansaures Zink

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CHCl.COO\right)_2Zn.$$

In ganz derselben Weise wird das Zinksalz erhalten; es ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert in mikroskopisch feinen Nadeln, welche als Sulfat bestimmt wurden. Es enthält kein Krystallwasser.

I. 0,259 g des Zinksalzes ergaben 0,112 g $ZnSO_4$.
II. 0,2508 „ „ „ 0,1076 „
III. 0,1897 „ „ „ 0,0814 „

Berechnet für $C_{10}H_{16}Cl_2O_6.Zn$:		Gefunden: I.	II.	III.
Zn =	17,67 %	17,34 %	17,34 %	17,37 %

Chloroxyisovaleriansaures Kupfer

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CHCl.COO\right)_2Cu.$$

Die in Alkohol gelöste Chloroxyisovaleriansäure wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kupfercarbonat versetzt; zuerst fand nur geringe Einwirkung statt, daher wurde allmählich etwas Wasser hinzugesetzt und die Mischung stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich grünblau, zeigte aber keine neutrale Reaktion. Die abfiltrierte Lösung schied bei mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure kleine undeutlich grünlichblaue Tafeln aus. Das Salz wurde zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Da die Krystallwasserbestimmung wegen der Unbeständigkeit dieses Salzes keine befriedigenden Resultate ergab, anderseits die freie Säure nicht analysiert ist, so wurde eine Elementaranalyse des Kupfersalzes gemacht.

I. 0,2004 g des Salzes lieferten 0,2391 g CO_2 und 0,0989 g H_2O.
II. 0,1814 g des Salzes ergaben 0,0794 g $CuSO_4$.
III. 0,2134 „ „ „ 0,0928 „

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{10}H_{16}Cl_2O_6.Cu$:		I.	II.	III.
C =	32,75 %	32,53 %		
H =	4,37	5,03		
Cu =	17,31		17,44 %	17,28 %

Überführung von Chloroxyisovaleriansäure in Monochlordimethylacrylsäure

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CCl.COOH.$$

Nach Melikoff (Ann. 234, 270) verliert Chloroxybuttersäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure während einiger Minuten ein Molekül Wasser. Ich folgte den Angaben und verwandte die folgenden Portionen:

15 g Chloroxyisovaleriansäure wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure anhaltend erhitzt, bis ein Tropfen des Inhalts, in kaltes Wasser gegossen, fest wurde; dies fand nach zwei oder drei Minuten statt. Das etwas bräunlich gefärbte Produkt wurde rasch abgekühlt und in feinem Strahle in 100 ccm eiskaltes Wasser gegossen. Die Monochlordimethylacrylsäure, welche als eine etwas braune krystallinische Masse ausfällt, wurde abfiltriert und durch Kochen der wässerigen Lösung mit Tierkohle gereinigt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt man die Säure in ganz reinem Zustande.

Die verdünnte schwefelsaure Mutterlauge wurde mit Äther ausgeschüttelt und ergab etwas Öl; hieraus entsteht durch nochmalige Erwärmung mit konzentrierter Schwefelsäure eine neue Menge von Monochlordimethylacrylsäure.

Die Monochlordimethylacrylsäure krystallisiert aus Wasser in dünnen schneeweissen Nädelchen, welche in Alkohol und Äther leicht löslich sind, ebenfalls in heissem Wasser, in kaltem Wasser dagegen schwer. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 85°—86°; die Säure über Schwefelsäure getrocknet ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,4198 g der Säure lieferten 0,4376 g AgCl.
II. 0,2684 „ „ „ 0,2883 „
III. 0,1876 „ „ ergaben 0,3078 g CO_2 und 0,0949 g H_2O.
IV. 0,1471 g der Säure ergaben 0,2422 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_7ClO_2$:		Gefunden: I.	II.
C =	44,6 %	44,74 %	44,9 %
H =	5,2	5,56	5,8
Cl =	26,37	26,22	26,57
O =	23,83	23,48	22,73

Monochlordimethylacrylsaures Calcium

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CCl\,.\,COO\right)_2Ca\,.\,4H_2O.$$

Das Kalksalz wird erhalten, indem man 1 g reine freie Säure mit 5 ccm Wasser und einem Überschuss von Calciumcarbonat zum Kochen erhitzt und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Stehen über Nacht das Calciumsalz in grossen, schön ausgebildeten, rhomboëdrischen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind, sich aber hieraus ziemlich gut umkrystallisieren lassen.

Zum Analysieren wurden einige Krystalle aus der Mutterlauge gesammelt und an der Luft getrocknet.

I. 0,122 g des Salzes, bei 140° bis zum constanten Gewicht erhitzt, verloren 0,0233 g H_2O und lieferten 0,435 g $CaSO_4$.

II. 0,1583 g des Salzes verloren 0,0297 g H_2O und lieferten 0,0558 g $CaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}C_{12}Cl_2O_4\,.\,Ca\,.\,4H_2O$:	I.	II.
$H_2O = 19{,}0\,\%$	19,09 %	18,76 %
$Ca = 10{,}55$	10,48	10,36

Monochlordimethylacrylsaures Strontium

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CCl\,.\,COO\right)_2Sr\,.\,4H_2O.$$

Dieses Salz wurde in ganz derselben Weise wie das vorhergehende, durch Kochen von reinem Strontiumcarbonat mit Monochlordimethylacrylsäure und etwas weniger Wasser, dargestellt. Die abfiltrierte Lösung lieferte beim Stehen über Nacht das Strontiumsalz in dünnen Nädelchen oder Tafeln, welche einen perlmutterartigen Schimmer haben. Es löst sich leichter in Wasser als das Kalksalz.

Das luftgetrocknete Salz wurde analysiert und ergab folgendes Resultat.

I. 0,2315 g des Salzes verloren bei 140°, 0,0398 g H_2O und lieferten 0,0987 g $SrSO_4$.

II. 0,2097 g des Salzes verloren bei 140°, 0,0364 g H_2O und ergaben 0,0813 g $SrSO_4$.

III. 0,1367 g des Salzes ergaben 0,0578 g $SrSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{10}H_{12}Cl_2O_4Sr.4H_2O$	I.	II.	III.
H_2O = 16,87%	17,19%	16,92%	
Sr = 20,55	20,31	19,81	20,14%

Monochlordimethylacrylsaures Baryum.

Das gleichartig dargestellte Baryumsalz ist noch löslicher in Wasser als das Strontiumsalz und krystallisiert aus seiner syrupartigen Lösung in undeutlichen, unregelmässigen Nadeln aus, welche nicht analysiert wurden.

Monochlordimethylacrylsaures Magnesium

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CCl.COO\right)_2Mg$$

Magnesiumcarbonat, in wenig Wasser suspendiert, mit einer wässerigen Lösung der Säure zum Sieden erhitzt, und die filtrierte Lösung im Exsiccator der Verdunstung neben Schwefelsäure überlassen. Das Magnesiumsalz krystallisiert in unregelmässigen mikroskopischen Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, desgleichen in Alkohol.

Das Magnesium wurde in bekannter Weise als Ammoniummagnesiumphosphat ausgefällt, und sein Gehalt durch Wägen des durch Glühen entstehenden Magnesiumpyrophosphates ermittelt.

I. 0,602 g des Salzes verloren bei 180° 0,1066 H_2O entsprechend 17,7% H_2O ($3^1/_2$ Mol. Wasser = 18,18%).

II. 0,2018 g bei 180° getrockneten Salzes ergaben 0,0799 g Mg_2O_7.
III. 0,1666 g bei 180° getrockneten Salzes ergaben 0,0656 g Mg_2O_7.

Berechnet für $C_{10}H_{12}Cl_2O_4.Mg$:	Gefunden: I.	II.
Mg = 8,24%	8,34%	8,50%

Das Cadmiumsalz.

Ich stellte auch dieses Salz dar; es ist löslich in Wasser, und krystallisiert aus seiner sehr konzentrierten Lösung in undeutlichen Tafeln, welche in Alkohol leicht löslich sind, und sich hieraus umkrystallisieren lassen.

Monochlordimetyhlacrylsaures Silber

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!C = CCl.CO.OAg.$$

Wenn man eine heisse Silbernitratlösung einer heissen Lösung des Calciumsalzes hinzufügt, so fällt, wenn die Mischung kalt geworden ist, das Silbersalz in langen, dünnen, wenig rotgefärbten Nadeln aus.

Das Silbersalz lässt sich aus heissem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisieren. Eine geringe Zersetzung ist beim Erhitzen des Salzes auf 100° unvermeidlich, welche Filtriren nötig macht. Das Salz enthält kein Krystallwasser, und wurde durch Verkohlen, hierauf nach vorsichtigem Abrauchen mit Salpetersäure und Salzsäure als Chlorsilber bestimmt.

I. 0,2772 g des Salzes lieferten 0,1638 g AgCl.
II. 0,3212 g „ „ „ 0,189 g „

Berechnet für $C_5H_6ClO_2.Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag = 44,72%	44,51%	44,33%

Monochlordimethylacrylsaures Blei

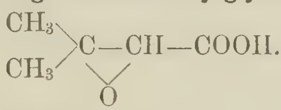
$$\left(\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C = CCl.COO\right)Pb.2H_2O.$$

Eine Lösung von essigsauerem Blei fällt sofort aus der Calciumsalzlösung einen weissen Niederschlag des Bleisalzes, welcher in kaltem Wasser schwer löslich ist, unlöslich in Alkohol. Das so dargestellte Bleisalz krystallisiert in dünnen Nadeln, welche auf dem Thonteller an der Luft getrocknet und als Bleisulfat gewogen wurden.

I. 0,2719 g des Salzes verloren bei 130° 0,0164 g H_2O.
II. 0,5707 g „ „ ergaben 0,3417 g $PbSO_4$.
III. 0,149 g „ „ „ 0,0892 g „

Berechnet für $C_{10}H_{12}Cl_2O_4.Pb.2H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
H_2O =	6,01 %	6,03 %		
Pb =	40,58		40,9 %	40,88 %

Darstellung der Dimethylglycidsäure



Mit alkoholischem Kali bilden die Chloroxysäuren unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Glycidsäuren. Melikoff (Ann. 234, 228 und 257—118) und seine Schüler haben aus Chloroxyvaleriansäure eine entsprechende Glycidsäure dargestellt. Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Ätzkali erhielten sie unter Abscheidung von Chlorkalium in fast theoretischer Menge das Kaliumsalz der Dimethylglycidsäure.

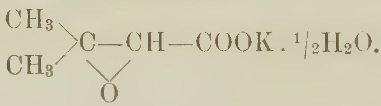
Den Angaben Melikoffs (Ann. 257—118) folgend, verfuhr ich in nachstehender Weise: 10 g Chloroxyisovaleriansäure wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade liess ich tropfenweise einen mässigen Überschuss von 20proc. alkoholischer Kalilösung eintropfen, bis die

Flüssigkeit fortdauernd eine schwache alkalische Reaktion zeigte.

Nach 1—2stündigem Kochen wurde die noch warme Flüssigkeit vom abgeschiedenen Chlorkalium filtriert, dieses mit heissem Alkohol ausgewaschen und die alkoholischen Lösungen über Schwefelsäure verdunstet. Das Kaliumsalz der β-Dimethylglycidsäure scheidet sich in grossen monosymmetrischen Prismen oder Tafeln aus, welche sehr hygroskopisch sind.

Die freie Säure $C_5H_8O_3$ lässt sich aus ihrem Kaliumsalz leicht darstellen, indem man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Säure wiederholt mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers und längerem Verweilen des Rückstandes über Schwefelsäure hinterbleibt die Säure als ein stark sauer reagierender, eigentümlich riechender, dicker Syrup, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther auflöst. In krystallisiertem Zustande konnte die Säure nicht erhalten werden; sie wurde deshalb nicht analysiert.

Dimethylglycidsaures Kalium



Das Kaliumsalz wurde in heissem absoluten Alkohol gelöst und durch absoluten Äther als farblose Tafeln gefällt, welche schnell abfiltriert und mit Äther nachgewaschen in einen Exsiccator gebracht wurden. Das Salz nimmt Wasser reichlich aus der Luft auf und zerfliesst; über Schwefelsäure getrocknet gab es das folgende Resultat:

I. 0,2278 g des Salzes zersetzen sich allmählich durch Erhitzen auf 100° und lieferten 0,1208 g K_2SO_4.

II. 0,2744 g des Salzes lieferten 0,1452 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_5H_7O_3 . K . {}^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
K = 23,88 %	23,81 %	23,75 %

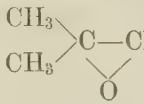
Salze der Dimethylglycidsäure.

Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes zeigt gegen Metallsalzlösungen folgendes Verhalten:

Chlorbaryum
Chlorstrontium
Chlorcalcium
Kupfersulfat
Essigsaures Blei
} bewirken keine Fällung.

Silbernitrat fällt einen weissen Niederschlag aus, welcher sich in heissem Wasser unter geringer Zersetzung löst.

Dimethylclycidsaures Silber



Das Silbersalz wurde aus der wässerigen Lösung des umkrystallisierten Kaliumsalzes durch Fällung mit Silbernitrat dargestellt. Es schied sich als ein weisses krystallinisches Pulver aus und wurde beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser als Täfelchen erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und leich in heissem, nicht dagegen in Alkohol.

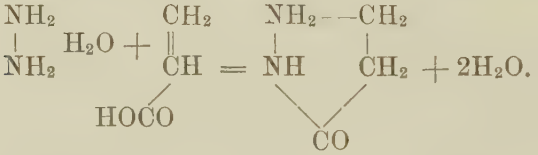
Das Silbersalz, über Schwefelsäure getrocknet, wurde durch Glühen analysiert; bei 100° wird es fast vollständig zersetzt.

I. 0,1319 g des Salzes lieferten beim Glühen 0,0687 g Ag.
II. 0,1189 „ „ „ „ „ 0,0573 „

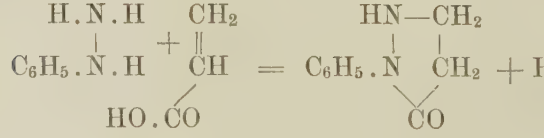
Berechnet für $C_5H_7O_3.Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag = 48,41 %	48,21 %	43,19 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dimethylacrylsäure.

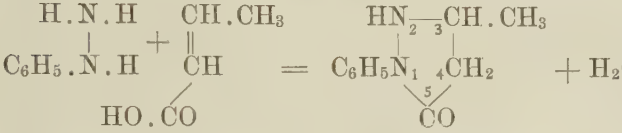
Rothenburg (Ber. 26, 2972) beschreibt die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acrylsäure. Er fand, dass bei der Vermischung dieser beiden Körper in molekularen Mengen eine heftige Einwirkung stattfindet unter plötzlicher Erhitzung und Entbindung von Wasserdampf. Die Reaktion kann man sich in folgender Weise vorstellen:



Ein Molekül Hydrazinhydrat und ein Molekül Acrylsäure ergaben zwei Moleküle Wasser und eine Substanz, welche er Pyrazolidon genannt hat. Knorr und Duden (Ber. 25, 759 und Ber. 26, 103) untersuchten diese interessante Reaktion zwischen Alkylderivaten des Hydrazins und Acrylsäuren. Bei der Anwendung von Phenylhydrazin und Acrylsäure fanden sie, dass die Masse sich erwärmte und zuerst unter Bildung eines Phenylhydrazinsalzes fest wurde, sich dann aber wieder verflüssigte, ins Kochen geriet und danach wieder fest wurde. Sie erhielten auf diesem Wege ein Pyrazolidonderivat



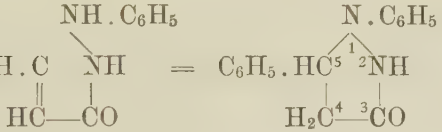
Mit Phenylhydrazin und Crotonsäure erhielten sie 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon, aber sie fanden, dass die Reaktion bei weitem nicht so energisch verlief, dass vielmehr Erwärmung nötig war, um sie einzuleiten:



Mit Phenylhydrazin und Zimmtsäure bekamen dieselben (Ber. 26, 109) zuerst Zimmtsäurephenylhydrazid, welches durch Destillation 1,5-Diphenyl-3-pyrazolidon lieferte:

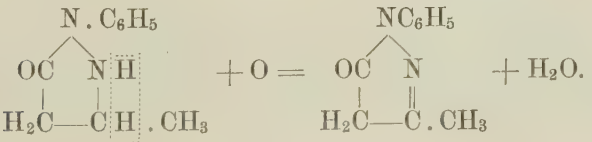
α) $C_6H_5.CH{=}CH.COOH + H.NH{-}NH.C_6H_5 =$
$= + H_2O + C_6H_5.CH{=}CH.CO.NH.NHC_6H_5.$

β)



Die Eigenschaften dieser Pyrazolidonderivate, die sich von den entsprechenden Pyrazolonderivaten unterscheiden, sind folgende:

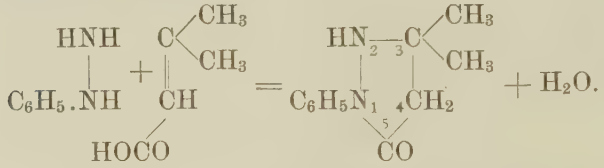
Die Pyrazolonderivate sind schwache Säuren, die entsprechenden Pyrazolidonderivate sind schwache Basen, die letzteren besitzen aber stark reduzierende Eigenschaften gegenüber Fehling'scher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid liefern sie Pyrazolonderivate und diese Reaktion kann zu ihrer Identifizierung dienen:



Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dimethylacrylsäure.

Auf Veranlassung von Professor Volhard untersuchte ich die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dimethylacrylsäure.

Zum Vorversuch erhitzte ich berechnete Mengen Phenylhydrazins und Dimethylacrylsäure-Äthylesters einige Stunden lang auf dem Wasserbade, aber sie reagierten nicht mit einander. Darauf liess ich Phenylhydrazin auf freie Dimethylacrylsäure einwirken, um zu sehen, ob es so gelänge, zu dem 1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon zu kommen.



Nach der Vorschrift von Knorr und Duden (Ber. 25, 162) wurden 10 g Dimethylacrylsäure und 12 g Phenylhydrazin (ein kleiner Überschuss) im Ölbade auf 115° erhitzt, dabei wurde die Abspaltung von Wasserdampf beobachtet; die Temperatur wurde langsam bis 125° gesteigert und die Mischung einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Zum Schluss wurde die Temperatur, als die Reaktion etwas nachgelassen hatte, auf 165°—175° gebracht und die Mischung bei diesem Punkte gehalten, bis ein hieraus genommener Tropfen beim Reiben mit dem Glasstab auf einem Uhrglase fest wurde. Das Verhalten der Mischung stimmte mit der Beschreibung von Knorr und Duden bei der Darstellung des 1-Phenyl-3-Methyl-5-pyrazolidons aus Phenylhydrazin und Crotonsäure vollständig überein.

Das Rohprodukt, ein braunes dickes Öl, erstarrte beim Kühlen und Stehen zu einem hellgelben bis braunen festen Körper, welcher durch Umkrystallisieren aus Äther, in welchem er sehr leicht löslich ist, gereinigt,

dann noch ein- oder zweimal aus kochendem Petroläther umkrystallisiert wurde. Der Körper bildet schöne, sternförmige Gruppen von farblosen Nadeln; die Ausbeute betrug 61 %. Die Substanz enthält Stickstoff; der Schmelzpunkt dieses reinen Produktes liegt zwischen 74,5°—75°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform, löslich in Äther und schwerer löslich in niedrig siedendem Petroläther. Aus letzterem kann sie vorteilhaft krystallisiert werden. Unter heissem Wasser schmilzt sie und bildet beim Kochen eine Emulsion.

Analyse:

I. 0,153 g der Substanz lieferten 0,3904 g CO_2 und 0,0034 g H_2O.

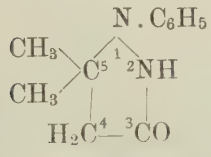
II. 0,1375 „ „ „ 0,3486 g CO_2 und 0,0929 g H_2O.

III. 0,201 „ „ „ 26,25 ccm N bei 18° und 768 mm.

IV. 0,1358 „ „ „ 17,5 ccm N bei 17° und 766 mm Druck.

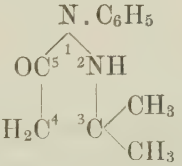
Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$:		Gefunden: I.	II.
C =	69,47 %	69,59 %	69,14 %
H =	7,37	7,5	7,5
N =	14,73	15,01	15,24
O =	8,43	7,9	8,22

Die Formeln $C_6H_5.NH-NH.OC.CH=C:(CH_3)_2$, Dimethylacrylsäurehydrazid,



1-Phenyl-5-dimethyl-3-pyrazolidon

und



1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon,

die sich hieraus berechnen lassen, stimmen entweder auf zwei mögliche Pyrazolidonderivate oder einfach auf ein Hydrazid der Dimethylacrylsäure; es war daher nötig, die Eigenschaften des Produktes genau zu prüfen.

Dasselbe gibt keine Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat, daher scheint es kein Hydrazid zu sein. Die Substanz hat keine sauren Eigenschaften, sie löst sich nicht in Natronlauge, aber leicht in starker, reiner Salzsäure. Wasser zersetzt das so gebildete Salz und die Basis fällt als ein farbloses Öl aus. Die Substanz reduziert nicht Fehling'sche oder ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, aber beim längeren Kochen gibt die letztere einen Silberspiegel. Reduziert mit Natrium und Alkohol gibt sie mit salpetriger Säure eine Rotfarbenreaktion (Pyrazolinreaktion, Ber. 26, 103). Beim Kochen mit Natronlauge gibt die Substanz kein Phenylhydrazin, Anilin oder Ammoniak. Diese Eigenschaften stimmen überein mit den der Pyrazolidone.

Salzsaures Salz

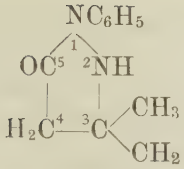
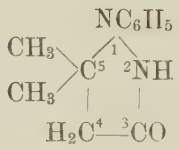
$C_{11}H_{14}N_2O$. HCl.

Wenn man trockenes Salzsäuregas in eine gut gekühlte, ätherische Lösung der Substanz einleitet, so fällt das Hydrochlorid in mikroskopisch dünnen Nädelchen aus. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen getrocknet und dann davon eine Chlor- und eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$. HCl:	Gefunden:
N = 12,39 %	12,47 %
Cl = 15,65	16,03

Zersetzungsprodukte des Dimethylphenylpyrazolidons.

Da 1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon oder 1-Phenyl-5-dimethyl-3-pyrazolidon, die zwei möglichen Verbindungen

durch Oxydation nicht in Pyrazolone übergeführt werden können, muss man andere Methoden anwenden, um ihre Konstitution zu ermitteln. Zu diesem Zwecke untersuchte ich die successive Einwirkung von Salzsäure und Baryumhydrat auf die Substanz, um zu einfacheren Körpern zu gelangen, welche eine leichtere Identifizierung ermöglichen würden.

Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylphenylpyrozolidon.

Das Pyrazolidon wurde einige Stunden lang mit reiner starker Salzsäure gekocht, die überschüssige Säure abdestilliert, etwas Wasser hinzugesetzt, und die so erhaltene Flüssigkeit mit einem kleinen Überschuss von Natronlauge alkalisch gemacht. Das farblose, ausgeschiedene Öl war unverändertes Pyrazolidon. Die mit Äther ausgeschüttelte Lösung enthielt keine neue Säure eines etwaigen Zersetzungsproduktes.

Einwirkung von Baryumhydrat auf Dimethylphenylpyrazolidon.

Beim ersten Versuche wurde das Pyrazolidon mit etwas mehr als der berechneten Menge Barytlösung gekocht. Beim Erwärmen schmilzt das Pyrazolidon zunächst, und nach 5—10 Minuten langem Kochen war klare Lösung eingetreten. Die Flüssigkeit wurde zwei Stunden erhitzt, dann abgekühlt und mit Äther ausgeschüttelt, um eine Base oder etwa vorhandenes unverändertes Pyrazolidon zu erhalten. Der ätherische Rückstand zeigte weder Reaktionen auf Phenylhydrazin, noch auf Anilin, aber er reduzierte beim längeren Kochen Fehling-

sche Lösung gerade wie die ursprüngliche Substanz. Die mit Äther ausgeschüttelte Lösung, welche jetzt eine deutliche Gelbfärbung zeigte, wurde mit Salzsäure versetzt und von neuem ausgeäthert. Aus dem ätherischen Rückstand erhielt ich ein dickes Öl, welches schliesslich fest wurde. Dieses liess einen Stickstoffgehalt nicht erkennen. Da auch weder Phenylhydrazin, noch Anilin oder Ammoniak bei der Reaktion gebildet worden waren, so schien der Verbleib des in dem angewendeten Pyrazolidon enthaltenen Stickstoffs gänzlich rätselhaft.

Es wurde daher eine zweite Untersuchung gemacht, um grössere Mengen des Produktes zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 10 g des Pyrazolidons mit 16 g Baryumhydrat und 400 ccm Wasser in einem Kolben mit abwärts gerichtetem Kühler zwei Stunden lang gekocht. Das Ende des Kühlers taucht in Wasser, um Ammoniak oder andere flüchtige Körper aufzufangen. Es wurden ungefähr 200 ccm des Destillats erhalten, und auf Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin untersucht, aber nur eine Spur von einer Substanz, welche beim Kochen Fehling'sche Lösung reduzierte, wurde erhalten. Kein Gas entwickelte sich. Reine gewaschene Kohlensäure wurde dann durch den Inhalt des Kolbens geleitet, um das überschüssige Baryumhydrat auszufällen und das anwesende Baryumsalz zu reinigen, und hierauf die überschüssige Kohlensäure durch Kochen verjagt.

Das gelbe Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterliess 2 g eines dicken Öles, welches nach einiger Zeit erstarrte und später näher untersucht wurde. Zuletzt wurde die Mutterlauge erwärmt, um den Äther zu vertreiben, abgekühlt und mit Salzsäure versetzt. Diese fällt eine gelblichgefärbte ölige Säure, welche beim Abkühlen krystallinisch fest erhalten wurde. Die noch gelbgefärbte Mutterlauge lieferte langsam bei längerem Stehen grosse, schönausgebildete, gelbe Krystalle; diese wurden abfiltriert und

das Filtrat mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, um die Reste der Säure zu erhalten. Nach dem Verjagen des Äthers wurde die zurückgebliebene Säure langsam fest, und aus einer beträchtlichen Menge Essigsäure unter Abkühlung in einer Kältemischung umkrystallisiert.

Die ganze Ausbeute aus 10 g angewendeter Substanz betrug 5,2 g Säure als Hauptprodukt.

Sie krystallisiert langsam aus ihrer angesäuerten Barytlösung in ziemlich grossen, gelben, tafelförmigen Prismen und aus Essigsäure in langen tafelförmigen Prismen mit zugeschärften Spitzen.

Die Säure schmilzt bei 57,5°—58°.

In Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform, Ligroin ist sie ausserordentlich leicht löslich. In heissem Wasser löst sie sich, wenn sie einmal fest geworden ist, nur schwer.

Die aus Essigsäure krystallisierte Säure wurde analysiert:

I. 0,1236 g der Säure lieferten 0,2887 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.

II. 0,144 „ „ „ 0,3362 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.

Da der Procentgehalt an Kohlenstoff (63,7 % bis 63,67 %) und Wasserstoff (7.03 % bis 6,87 %) den für die ursprüngliche Substanz gefundenen Zahlen (C = 69,47 %, H = 7,37 %) nahe kommt, schien es, dass die Säure möglicherweise noch Stickstoff enthielt; ich machte daher in bekannter Weise durch Glühen mit Kupferoxyd in geschlossener Röhre eine Stickstoffbestimmung und fand in der That einen nicht unbeträchtlichen Stickstoffgehalt; die Verbrennung geht nur schwierig von statten.

0,1004 g der Säure entwickelten 12,5 ccm N bei 23° und 762 mm Druck.

Aus der Berechnung der procentischen Zusammensetzung wird die folgende Formel für die Säure aufgestellt: $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{11}H_{14}N_2O_2$:	I.	II.	III.
C = 64,03 %	63,7 %	63,67 %	
H = 6,8	7,03	6,87	
N = 13,62			14,07 %

Diese Säure wurde mit Barytlösung titriert. Für 0,9448 g Säure wurden zur Neutralisation 25 ccm Barytlösung (Faktor 0,1846) verbraucht, entsprechend 0,3945 g $Ba(OH)_2$. Die Theorie verlangt 0,3929 g $Ba(OH)_2$; die Säure ist also einbasisch.

Silbersalz der Säure.

Aus der neutralen Baryumsalzlösung fällt Silbernitrat einen voluminösen, gelblichen Niederschlag des Silbersalzes, welches, mit Wasser mehrmals gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es krystallisiert aus heissem Wasser in nadelartigen Gruppen, dagegen im kalten Wasser ist es schwer löslich, leicht in Ammoniak und Salpetersäure.

Das im Vacuum getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser, beim Analysieren erhielt ich:

I. 0,2394 g des Silbersalzes ergaben 0,0819 g Ag
II. 0,2504 g „ „ „ 0,0864 g Ag

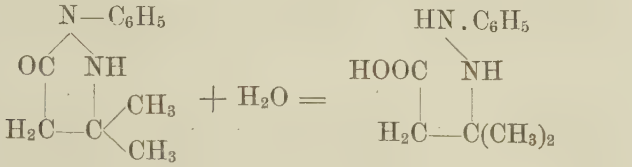
Berechnet für	Gefunden:	
$C_{11}H_{13}N_2O_2.Ag$:	I.	II.
Ag = 34,47 %	34,21 %	34,50 %

Nach den obigen Resultaten der Analyse und den Eigenschaften der Säure, halte ich sie für eine β-Phenylazoverbindung der Isovaleriansäure.

Das Phenyldimethylpyrazolidon, welches in Folge dessen als 1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon betrachtet werden muss, nimmt beim Kochen mit Barytlösung Wasser (1 Mol.) auf; der Ring spaltet sich zwischen der 1 und 5 Stellung, und die so entstehende β-Phenyl-

hydrazoisovaleriansäure, welche unbeständig zu sein scheint, geht sehr leicht durch Oxydation unter Abspaltung von Wasser in β-Phenylazoisovaleriansäure über, nach der folgenden Gleichung:

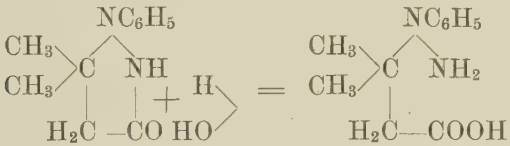
α)



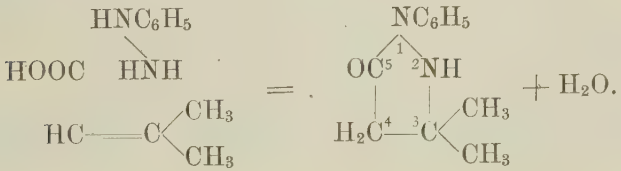
1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon. β-Phenylhydrazoisovaleriansäure.

β) $C_6H_5—NH—NH—C(CH_3)_2—CH_2—COOH + O =$
$= C_6H_5 . N=N—C(CH_3)_2—CH_2 . COOH + H_2O.$
β-Phenylazoisovaleriansäure.

Das unbekannte 1-Phenyl-5-dimethyl-3-pyrazolidon würde in gleichartiger Weise eine Amidosäure geben, welche eine Azosäure nicht liefern könnte.



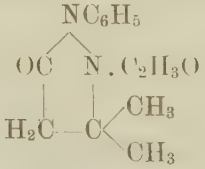
Diese sehr interessante β-Phenylazoisovaleriansäure gibt den nötigen Beweis der Zusammensetzung des Phenyldimethylpyrazolidons, und man wird sich überzeugen, dass die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Dimethylacrylsäure derjenigen zwischen Phenylhydrazin und Crotonsäure entspricht, namentlich dass Phenylhydrazin und Dimethylacrylsäure beim Erhitzen unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser 1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon geben.



Nebenprodukt bei der Darstellung der β-Phenylazoisovaleriansäure.

Die durch Kohlensäure aus der alkalischen Barytlösung ausgefällte Substanz (2 g), wurde allmählich fest. Bei der Untersuchung nach einem passenden Krystallisationsmittel fand ich, dass der Körper in den gewöhnlichen Solventien wie Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Essigäther, auch in Essigsäureanhydrid sehr leicht löslich war, sich aber aus Essigsäure gut krystallisiert erhalten liess in langen, zugespitzten, tafelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 57°, offenbar die Phenylazoisovaleriansäure (57°—58°). Die Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei etwa 73° schmolz und sich als Phenyldimethylpyrazolidon erwies. In Folge dieser Resultate möchte ich das Nebenprodukt auffassen, als ein Salz des schwach basischen Phenyldimethylpyrazolidons und Phenylazoisovaleriansäure, welches in Folge seiner sauren Natur in Barytwasser löslich ist, durch Kohlensäure aber gefällt und durch Kochen mit Essigsäure in seine beiden Bestandteile gespalten wird.

1-Phenyl-2-Acetyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon



Man erhält diesen Körper sehr leicht beim zweistündigen Kochen einer Lösung von 1 g Phenyldimethylpyrazolidon und 5 g Essigsäureanhydrid. Das überflüssige Anhydrid wurde abdestilliert; der Rückstand erstarrt beim Reiben mit einem Glasstab, und wurde, nach mehrmaligem Abdampfen mit Alkohol, um das Anhydrid als Essigsäure-Äthylester zu entfernen, aus Alkohol, in

welchem es nicht leicht löslich ist, oder aus Eisessig in grossen, wasserklaren, sechsseitigen Prismen mit zugeschärften Spitzen gewonnen. Der Schmelzpunkt dieses Acetylderivates liegt zwischen 104,5°—105°; es löst sich in heissem Wasser, schwer in kaltem und Petroläther, in Äther ist es auch löslich.

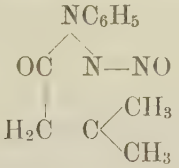
Analyse:

I. 0,1626 g der Substanz lieferten 0,3998 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.

II. 0,0821 g der Substanz lieferten 9 ccm N bei 21° und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 67,2%	67,05%
H = 6,9	7,06
N = 12,1	12,41
O = 13,8	13,48.

1-Phenyl-2-nitroso-3-dimethyl-5-pyrazolidon



Es wurde die Einwirkung von Natriumnitrit auf eine salzsauere Lösung des Pyrazolidons studiert. 0,95 g Pyrazolidon wurden in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure und 3 ccm Wasser gelöst, und diese Lösung auf 0° abgekühlt. Dazu wurde eine eiskalte Lösung von 0,345 g Natriumnitrit schnell hinzugefügt. Man erhielt dabei eine grosse Menge eines gelben Niederschlages, welcher mit Wasser gut gewaschen wurde, bis ein Tropfen des Filtrats beim Abdampfen keinen Rückstand mehr gab. Das Produkt wurde auf Thontellern an der Luft, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, getrocknet. Es gab die Liebermann'sche Reaktion mit Phenol und

Schwefelsäure, aus diesem Grunde ist der Körper als eine Nitrosoverbindung anzusehen. Das Phenylnitrosodimethylpyrazolidon löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, doch wurde, da es durch gelinde Erwärmung leicht zersetzt wird, die ursprüngliche Fällung analysiert.

Der Nitrosokörper ist nicht beständig und zersetzt sich langsam beim Stehen.

Analyse:

I. 0,1479 g der Substanz lieferten 0,3292 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

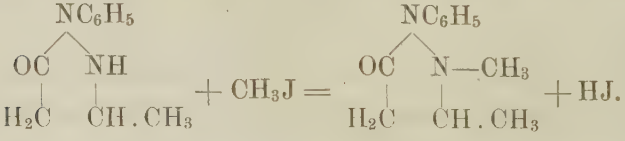
II. 0,1583 „ „ „ 0,3532 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.

III. 0,0907 „ „ „ 15,20 ccm N auf 21° und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C =	60,22 %	60,7 %	60,85 %	
H =	5,94	6,42	6,11	
N =	19,22			19,1 %

Einwirkung von Methyljodid auf das Pyrazolidon.

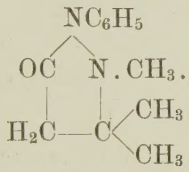
Knorr und Duden (Ber. 25, 766) erhielten Hydroantipyrin beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-Methyl-5-pyrazolidon mit Methyljodid im eingeschlossenen Rohre:



Nach ihrer Vorschrift versuchte ich mein Pyrazolidon zu methylieren; 1 g des Pyrazolidons wurde mit 5 g Methyljodid übergossen, worin es leicht löslich ist. Diese Lösung wurde im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden

lang auf 100° erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen waren feste Krystalle aus der Lösung ausgeschieden; in der Röhre war sehr wenig Druck. Der Überschuss von Methyljodid wurde im Wasserbade verjagt, der feste Rückstand mit Wasser und schwefeliger Säure durchgerieben, bis der Geruch von Schwefeldioxyd nicht mehr verschwand. Es wurde Natronlauge hinzugefügt und die Basis mit Chloroform ausgeschüttelt und letzteres abdestilliert. Es blieb ein dickes Öl zurück, von dem eine Analyse nicht möglich war.

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-2-methyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon



Bei dem Versuch, das salzsaure Salz durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des methylierten Pyrazolidons zu erhalten, bekam ich nur ein gummiartiges Produkt. Dasselbe wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst, und die Lösung an der freien Luft zur Krystallisation hingestellt. Es schied sich so das in kleinen, rosettenartigen Nadeln ab, welche durch Behandeln mit absolutem Äther in der Reibschale gereinigt wurden. Dann wurden sie abfiltriert, und mit Äther gewaschen bis ein Tropfen des abgelaufenen Äthers beim Verdampfen keinen Rückstand hinterliess. Das Salz wurde durch Glühen mit Bleichromat analysiert:

I. 0,1315 g des Salzes lieferten 0,2856 g CO_2 und 0,0886 g H_2O.

II. 0,1092 g des Salzes lieferten 11 ccm N auf 10° und 747 mm Druck.

III. 0,1912 g des Salzes ergaben 0,1113 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O.HCl$:	Gefunden: I.
C = 59,88%	59,23%
H = 6,66	7,48
N = 11,67	11,85
Cl = 14,73	14,67
O = 7,06	6,75.

Chemisches Institut Halle a. Saale.
April 1895.